

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

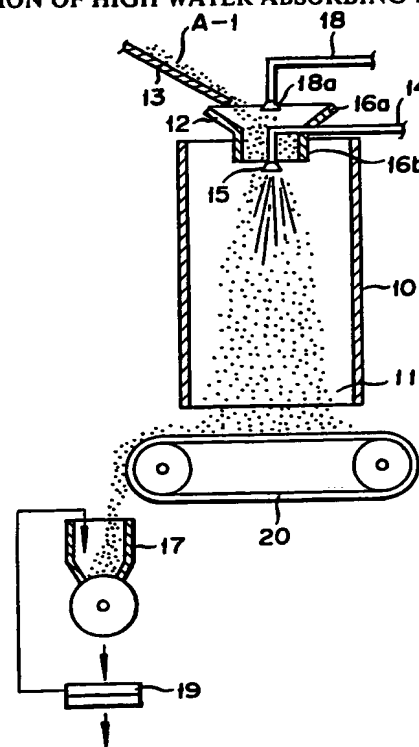
(51) 国際特許分類 <sup>5</sup> C08J 3/12	A1	(11) 国際公開番号 WO 91/17200  (43) 国際公開日 1991年11月14日(14. 11. 1991)
(21) 国際出願番号 PCT/J90/00560 (22) 国際出願日 1990年4月27日(27. 04. 90)  (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 日本触媒化学工業株式会社 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 高橋 雅(TAKAHASHI, Hitoshi)[JP/JP] 〒671-11 兵庫県姫路市大津区大津町1丁目16-51 Hyogo, (JP) 柿田洋幸(KAKITA, Hiroyuki)[JP/JP] 〒671-22 兵庫県姫路市白鳥台1丁目15-13 Hyogo, (JP) 入江好夫(IRIE, Yoshio)[JP/JP] 〒679-21 兵庫県姫路市船津町1453-1 Hyogo, (JP) 藤原晃明(FUJIWARA, Teruaki)[JP/JP] 〒617 京都府長岡京市築の里10-137 Kyoto, (JP) 秋久和己(AKIHISA, Kazumi)[JP/JP] 〒671-11 兵庫県姫路市大津区大津町3丁目29 大津アパート69-11 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 八田幹雄(HATTA, Mikio) 〒102 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアベレス二番町 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CA, CH(欧州特許), DE(欧州特許)*, DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), IT(欧州特許), JP, KR, LU(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), SU, US.  添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR CONTINUOUS GRANULATION OF HIGH WATER ABSORBING RESIN POWDER

(54) 発明の名称 高吸水性樹脂粉末の連続造粒方法およびその装置

## (57) Abstract

This invention relates to a continuous granulation method, and apparatus for the method, which comprises charging high water absorbing resin powder from a dispersing member disposed at the upper part of a cylinder whose lower end is open into the cylinder by a gas stream, spraying downward very small droplets of an aqueous solution from a nozzle disposed inside the dispersing member, bringing the high water absorbing resin powder dispersed by the gas stream flowing down in the cylinder and the droplets flowing down while diffusing in the radial direction inside the cylinder into mutual contact under the concurrent state, and withdrawing the caked granular product under the state where a plurality of high water absorbing resin powder are caked through the droplets, from the lower part of the cylinder.



\* 通って通知があるまで、出願日が1990年10月3日より前の国際出願におけるDEの指定は、先のドイツ民主共和国の領域を除く、ドイツ連邦共和国の領域において有効である。

(57) 要約

本発明は、下端が開口された筒体の上部に設置した分散部材から気流によって高吸水性樹脂粉末を筒体に投入すると共に、該分散部材の内側に設置したノズルから下部に向けて水性液の微細な液滴を噴霧して、該筒体の下部に向かって流下する前記気流によって分散された前記高吸水性樹脂粉末と該筒体の下部に向かって径方向に拡散しつつ流下する前記液滴とを相互に並流状態で接触させ、前記液滴を介して複数の前記高吸水性樹脂粉末が粘結された状態の粘結造粒体を該筒体の下部から取出すことを特徴とする高吸水性樹脂粉末の連続造粒方法およびこれを行なうための装置である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU	ソビエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャド
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トゴ
CS	ナエコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

## 明 細 書

### 高吸水性樹脂粉末の連続造粒方法

### およびその装置

### 技術分野

本発明は、高吸水性樹脂粉末中に含まれる微粉末を造粒して、前記樹脂粉末の粒度を一定の範囲内にするようした高吸水性樹脂粉末の連続造粒方法およびその装置に関する。

### 背景技術

近年、高吸水性樹脂粉末は、生理綿、紙オムツ等の衛生用品や保水剤等のさまざまな分野で利用されるようになってきた。このような高吸水性樹脂は、一般に樹脂素材を重合化した後にこれを乾燥し、更にこれを粉砕機で粉砕することにより製造されている。このため、粉砕された高吸水性樹脂粉末の中には、所望の粒度以下の微粉末が含まれることになり、このような微粉末が含まれていると、高吸水性樹脂粉末の使用時に、微粉末が飛散するという問題が発生することになる。

そこで、従来では、特開昭52-121658号公報に示されるように樹脂粉末の乾燥流動特性を改善するために、樹脂粉末に飛散防止剤を混入するようにしたり、特開昭63-39934号公報に示されるように樹脂粉末中に含まれる微粉末の飛散を抑制すべく、樹脂粉末の中に発塵防止剤を混入するようにしている。

更に、樹脂粉末中に含まれる微粉末をフルイを用いて除

去したり、バインダーを用いて微粉末を造粒する方法が考えられてきた。しかしながら、前者の方法では経済的に不利であるので好ましくない。また、後者の方法では、一般に有機溶剤系のバインダーを用いるので、造粒後の乾燥工程で引火の危険性があるのみならず、有機溶剤等の残存により生物学的安全性に問題を生じさせる。バインダーとして水溶液を用いれば、前述した後者の方法の問題は生じないが、粘結造粒される高吸水性樹脂粉末は急速に水溶液を吸収するという性質を有しているので、水溶液の均一な分散混合が困難であり、高密度の大きな塊が形成され易い。したがって、これを破碎造粒する際に微粉末の発生を招来させ、均一な造粒物を得ることが困難であった。

これを解決する方法として、特開昭61-97333号公報や特開昭61-101536号公報に示されるように、従来、高速回転パドル型混合機や気流型混合機等の特定の混合機を用いて高吸水性樹脂粉末と水性液とを均一に混合して造粒した後、この造粒物を破碎造粒する方法が試みられている。

しかしながら、上述のように高速回転型の混合機を用いたセン断混合により高吸水性樹脂粉末と水性液とを混合させる方法では、基本粒子径が小さくなっていることが判明した。この理由は混合機内で樹脂粉末が攪拌混合される際に、粒子相互が衝突を繰返すと共に機械的セン断を受けて粒子破損が発生するからであると考えられる。このように、樹脂粉末の粒子破損が発生すると、特に品質改良のために、

粒子の表面を処理した樹脂を混合する場合には、粒子表面の破損等により品質の劣化が問題となる。

上述した気流型混合機を用いた場合には、連続して攪拌することができないので、高吸水性樹脂粉末の工業的生産には適さないという問題点があるのみならず、樹脂粉末を加熱しながら水性液を少量ずつ長時間にわたって添加することによって、装置への粒子の付着を防止する必要があり、装置の維持管理が実用上容易でないという問題点がある。

一方、特開平 1 - 2 3 6, 9 3 2 号公報で粉体を連続的に造粒するための噴霧造粒装置が提案され、乾燥室と、該乾燥室の上部に粉体排出口を有する粉体供給装置と、前記粉体排出口の両側に設けられ、かつ該排出口の下方において、互いに交差する液滴流を噴出する噴霧ノズルとを有する噴霧造粒装置が開示されている。

この装置は、デキストリンやメラミン樹脂等の粉末を連続的に造粒する目的には有効である。しかしながら、高吸水性樹脂粉末を水性液で造粒するために用いると、吸水して粘着性が増大した高吸水性樹脂の粘結造粒体が壁に付着し、更に生成した付着物は時間の経過に伴ってその量が増加するために、連続造粒という本来の目的が達成できなくなる。しかも、高吸水性樹脂粉末と水性液とは、水性液が互いに交差する位置で接触すると、粘着性を有するために、液滴の吐出による衝突力では分散が弱く、接触状態が不均一となり、得られる造粒物には、全く造粒されない微粉や

過多に水を吸水した「ままこ」が多量に混在したものとなる。

そこで、このような従来技術の現状に鑑み、本発明者らは、高吸水性樹脂粉末を連続的に造粒してこの樹脂粉末中に含まれる微粉末を除去する造粒方法およびその装置について鋭意検討した。この結果、筒体の中で高吸水性樹脂粉末をこれらの衝突を避けるべく、この気流によって分散された樹脂粉末と水性液とを筒体の上部から下部に向かって流下させながら並流状態で接触させることによって、微粉末を含む高吸水性樹脂粉末を粘結させるようにし、必要によりこのようにして形成された粘結造粒体を破砕造粒することによって、高品質の所望の範囲内の粒度を有する高吸水性樹脂粉末を得ることができる本発明を完成させるに至った。

したがって、本発明の目的は、水性液をバインダーとして用い、高吸水性樹脂粉末相互の衝突を回避させながら樹脂粉末を粘結造粒し、必要によりこれを破砕造粒することで、高吸水性樹脂粉末中に含まれる微粉末を除去し得るようにした連続造粒方法およびその装置を提供することである。

#### 発明の開示

上記目的は、下端が開口された筒体の上部に設置した分散部材から気流によって高吸水性樹脂粉末を投入するとともに、該分散部材の内側に設置したノズルから下部に向け

て水性液の微細な液滴を噴霧して、該筒体の下部に向かって流下する前記気流によって分散された前記高吸水性樹脂粉末と該筒体の下部に向かって径方向に拡散しつつ流下する前記液滴とを相互に並流状態で接触させ、前記液滴を介して複数の前記高吸水性樹脂粉末が粘結された状態の粘結造粒体を該筒体の下部から取出し、必要により取出された前記粘結造粒体を破砕造粒するようにしたことを特徴とする高吸水性樹脂粉末の連続造粒方法により達成される。

上記目的は、温度制御手段が設けられてなりかつ下端が開口された筒体と、該筒体上部に設けられてなり、かつ気流発生手段を備えたホッパー状物である高吸水性樹脂粉末分散手段と、該高吸水性樹脂粉末分散手段の内側位置に設けられた水性液の微細液滴を該樹脂粉末の落下方向と並流に噴霧する手段と、該筒体の下部開口部付近に設けられてなる該液滴を介して複数の前記高吸水性樹脂粉末が粘結された粘結造粒体の取出手段とよりなる高吸水性樹脂粉末の連続造粒装置によっても達成される。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例に係る高吸水性樹脂粉末の連続造粒方法を具体化した装置を示す断面図、

第2図は、それぞれ他の具体例に係る装置を示す断面図であり、

第3図は、比較例に係る装置を示す断面図であり、また

第4図は、加圧下吸水倍率測定装置を示す断面図である。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明によれば、筒体内で水性液の液滴をバインダーとして複数の高吸水性樹脂粉末を粘結させて形成された粘結造粒体とすることで、所定の粒度以下の微粉末が所定粒度以上の樹脂粉末に生成され、結果的に微粉末が除去されることになる。前記粘結造粒体を形成する過程では、筒体の上部に設置した分散部材から下部に向けて高吸水性樹脂粉末を、この微粉末をも含み気流で分散された状態で投入すると共に、水性液の液滴を該分散部材の内側に設置したノズルから噴霧しており、筒体内では前記樹脂粉末の相互の頻繁な衝突が回避された状態で前記樹脂粉末と液滴とが並流状態となる領域が形成される。このような状態で樹脂粉末相互が液滴を介して接触して、粘結造粒されて粘結造粒体が形成される。この時高吸水性樹脂粉末は造粒され易いものであるので、前記樹脂粉末と液滴または粘結造粒体を形成する前の液滴のついた樹脂粉末同士を強く衝突させる必要はない。これにより、樹脂粉末自体の破損ないし破壊や表面の破損が発生することが防止され、所望の粒度以上の高吸水性樹脂粉末が得られることになる。

粘結造粒体は、そのまま製品として衛生用品や保水剤等の用途に供しても良いが、取り扱い作業性の向上のため、前記手順で粘結造粒体とした後、さらに破碎造粒するのが好ましい。破碎造粒しても微粉は全く生成せず、しかも粗大粒子が破碎されるので、得られる高吸水性樹脂粉末は所



望の粒度以上でかつ粗大粒子も混在しないものとなる。

なお、連続造粒工程において水性液を多量に用いると、得られる粘結造粒体の表面は粘着性を有している場合がある。そのような場合には、破碎造粒する前に該粘結造粒体を一定時間放置するかあるいは加熱して粘着性を低減させておくことが好ましい。この場合乾燥することは必ずしも必要でない。加熱する場合の条件は、温度50～200℃、時間3分～12時間とするのが好適であり、さらに好ましくは70～120℃、10分～2時間である。

本発明において用いられる高吸水性樹脂粉末とは、実質的に水に溶解せず、かつ水を吸収して膨潤するものであって、水の吸収倍率が10倍以上好ましくは50倍以上のものを言う。本発明の方法は、特に吸水倍率の高い高吸水性樹脂粉末の造粒に有効である。

このような高吸水性樹脂としては、例えばデンプン－アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物（特公昭49-43395号公報）、デンプン－アクリル酸グラフト重合体の中和物（特公昭53-46199号公報、特公昭55-21041号公報）、アクリル酸エステル－酢酸ビニル共重合体のケン化物（特公昭53-13495号公報、特公昭55-19243号公報）、架橋ポリビニルアルコール変性物（特開昭54-20093号公報）、部分中和ポリアクリル酸塩架橋体（特開昭55-84304号公報、特開昭56-93716号公報、特開昭56-161408号公報、特開昭58-71907号公報）、架橋イソブチレン－無水マレイン酸共重

合体（特開昭56-36504号公報）等が挙げられる。

そして、これらの高吸水性樹脂は、架橋が均一なものでも、或いは特開昭58-180233号公報、特開昭58-117222号公報および特開昭58-42602号公報に開示されているように、表面架橋処理を施したもののでも、何れでも使用できるので、何れにも限定されないが、特に表面処理を施したものにこの発明の方法が適している。

高吸水性樹脂粉末の粒度分布は、100メッシュの標準フルイを通過するもの（0.15mm以下のもの）が、50重量%以下であることが好ましい。50重量%を超える場合には、筒体内で粘結造粒されない比率が多くなり、それを取えて造粒しようとするには、多量の水性液を必要とし、装置への付着が激しく、連続造粒が不可能となる。更に、多量の水性液を含むと、高吸水性樹脂の性能を下げてしまう。

本発明における水性液としては、水単独あるいは水と混和性のある有機溶剤との混合液が用いられる。水との混和性のある有機溶剤としては低級アルコール、テトラヒドロフラン、アセトン等を挙げることができる。また、このような水単独や上記混合液に、各種の化合物や混合物を溶解または分散させたものも用いられる。このような化合物や混合物としては、特開昭61-97333号公報に記載された消臭剤、植物生育助剤の他に、微粒子状シリカのスラリー等を挙げることができる。

本発明における水性液の量は特に限定されず、広い範囲とすることができるが、あまりに少量では顕著な造粒効果が得られ難く、逆にあまりに多量では、造粒後特に乾燥工程を設けない時に吸水性能の低下を招く場合がある。したがって、高吸水性樹脂粉末 100 重量部に対して、通常水性液を 1～50 重量部、より好ましくは 3～35 重量部とするのがよい。

本発明において用いられる水性液の微細な液滴としては、その平均径が 300  $\mu\text{m}$  以下のものが好ましく、さらに好ましくは 250  $\mu\text{m}$  以下のものである。通常は、平均径は 50～200  $\mu\text{m}$  である。この平均径が 300  $\mu\text{m}$  を越えると水性液の均一な拡散ないし分散が困難になり、高密度の塊が生じたり、筒体内に造粒されずに微粉末の残留量が多くなることがあり、好ましくない。平均径が 300  $\mu\text{m}$  以下の微細な液滴を生成させる方法としては、回転円板法、加圧ノズル法、及び 2 流体ノズル法を挙げることができるが、本発明では上部より高吸水性樹脂粉末が投入されるために、液滴噴霧機にガスを噴出して造粒付着を防ぐことが可能な 2 流体ノズルが適している。そのようなものとしては、例えば、ルミナ（扶桑精機（株）製）の 2 流体ノズル、スプレーベクター（神戸鉄（株）製）を挙げることができる。上述した高吸水性樹脂粉末と水性液の液滴とを、筒体上方からそれぞれ拡散ないし分散させながら下方に向けて流下させると、複数の樹脂粉末が液滴を媒体として粘

結状態となり、粒径の大きな粘結造粒体が形成されることになる。そこで、これらは破砕機に投入されて破砕造粒されることになるが、この破砕機としては、特開昭61-97333号公報に示されたニュースピードミル（岡田精工（株）製）、フラッシュ・ミル（不二パウダル（株）製）、或いはスピードミル（昭和エンジニアリング（株）製）を用いることができる。これらによって破砕造粒する時期は、筒体内で粘結造粒した後に直ちに行なっても良く、一定時間放置した後に行なっても、何れでも良い。

高吸水性樹脂粉末を筒体に投入する際に、筒体の上方から拡散ないし分散させながら投入する。均一に筒体へ投入するためには、気流によって高吸水性樹脂粉末を分散投入することが好ましい。

投入部材から投入された高吸水性樹脂粉末に気流発生手段からの圧縮気流が吹付けられ、樹脂粉末はこの気流の作用によっても下方に流下することになる。気流としては、通常空気が用いられる。この場合の高吸水性樹脂粉末と気流との混合比は、 $0.1 \sim 5 \text{ kg/Nm}^3$ 、好ましくは $0.5 \sim 2 \text{ kg/Nm}^3$ の範囲となるようにすることが好ましく、液滴と接触するまでに十分分散されていることが必要である。高吸水性樹脂粉末の量が $5 \text{ kg/Nm}^3$ を越える比率とすると、気流による高吸水性樹脂粉末の分散ないし拡散が不十分となり、水性液の液滴との均一な接触が図られなくなるので、残留微粉末量が多くなる。一方、 $0.1 \text{ kg/N}$

m<sup>3</sup> よりも少ない比率では、膨大なガス量を投入するので、この排気のために過大な設備が必要となり、実用性がない。また、排気が不十分な状態では、粘結体が筒体の内周面に付着する量が増加することになり、連続造粒が困難となる。上述した気流と高吸水性樹脂粉末との比率と共に、気流の流量を制御することによって、気流の筒体内での滞留時間が定まることになるが、この滞留時間は0.1～30秒程度、特に5～15秒程度に設定することが好ましい。

筒体の内壁は保温手段を設けることによって50～200℃、より好ましくは70～200℃に保つのがよい。例えば、筒体にジャケットを形成し、蒸気を循環させることによって内壁温度を上記範囲に保つことができる。これにより、筒体の内面に対する粘結体の付着が防止されることになる。

高吸水性樹脂粉末の投入位置と水性液の微細な液滴の噴霧位置は、つぎのようにされる。すなわち、高吸水性樹脂粉末を筒体の上部に設置した分散部材から下方に向けて気流によって分散された状態で投入し、水性液の微細な液滴を該分散部材の内側、好ましくはほぼ中央に位置するノズルから下方に向けて噴霧する。

この場合に、筒体内に投入された高吸水性樹脂粉末は、自重および分散のための気流と、ノズルからの液滴を含む気流とによって下方に向けて流下することになるが、その際に高吸水性樹脂粉末は筒体の中で該筒体の上部から下部

に向って流下するのみであるので、高吸水性樹脂粉末の粒子が破損されるような程度の粉末相互の衝突は回避されることになる。ノズルから噴霧された微細な液滴も筒体の下方に向かうに従って拡散しつつ噴霧力と自重とで流下することになる。これにより、流下する高吸水性樹脂粉末は上部から下部に流下する一方、水性液の液滴は、筒体内でこれの径方向に所定の角度で拡散しつつ上部から下部に流下するので、該樹脂粉末と水性液とは並流状態で接触し、樹脂粉末に付着したバインダーとしての液滴を媒体として、複数の樹脂粉末が粘結されて粘結造粒体となる。

水性液を噴霧するノズルは、高吸水性樹脂粉末の分散部材の内側、好ましくはほぼ中央に設置するが、該分散部材の外側に設置すると、高吸水性樹脂粉末と水性液との接触状態が不均一となり、得られる造粒物には、全く造粒されない微粉や過剰に水を吸水した「ままこ」が多量に混在したものとなる。

また、水性液の液滴が拡散して壁を濡らすために、高吸水性樹脂の粘結造粒体が壁に付着する量を増加させ、連続造粒という本来の目的が達成できなくなるので好ましくない。

このようにして複数の高吸水性樹脂粉末が水性液により造粒された粘結造粒体は、筒体の下方に放置されたベルトコンベア等によって次工程に搬送される。

なお、筒体としては横断面が四角形やそれ以上の多角形

となった角形の筒体を用いても良く、或いは円錐形や角錐形等の錐形の筒体を用いても良いが、なかでも円筒形状のものが好ましい。

更に、本発明において用いられる高吸水性樹脂粉末の中に、これの流動性を改良すべく、微粒子状シリカを予め混合したり、耐光性を改良すると共に消臭効果を持たせるべく、カーボンブラック及び／又は活性炭を予め混合するようにしても良い。粒子状シリカとは、平均粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下の二酸化ケイ素を主成分とするもので、例えば日本アエロジル（株）製の「アエロジル200」や塩野義製薬（株）製の「カープレックス#80」等を挙げることができる。

この粒子状シリカの使用量は、高吸水性樹脂粉末100重量部に対して、0を越えて20重量部以下、特に0.1～5重量部の比率である。20重量部を越えて多量としても、添加量に見合った効果が得られず、かえって樹脂粉末の高吸水性を阻害したり、場合によっては造粒を困難にしたりする。

前記カーボンブラックおよび／または活性炭は、通常の市販の粉末が使用できる。

カーボンブラックおよび／または活性炭の使用量は、高吸水性樹脂粉末100重量部に対して、0を越えて50重量部以下、特に0.1～10重量部の比率である。50重量部を越えて多量とすると、得られる造粒物の高吸水性を

阻害するので好ましくない。

粒子状シリカを含めた高吸水性樹脂粉末を使用する場合には、粒子状シリカを含まない場合と同様に、これらの合計量100重量部に対して、水性液を1～50重量部、特に3～35重量部の比率とすることが望ましい。同様にカーボンブラックおよび／または活性炭を含めた高吸水性樹脂粉末を使用する場合にも、同様の比率とすることが望ましい。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例にのみ限定されるものではない。なお、下記例中特にことわりのない限り％は重量％を、部は重量部をそれぞれ示すものとする。

#### 実施例 1

内容積が10ℓ、開口部が220×260mm、深さが240mmを有し、羽根の回転径が120mmのシグマ型羽根が2本設けられたジャケット付きステンレス製の双腕型ニーダーに蓋を付け、このニーダー内にアクリル酸ナトリウム水溶液4380g、アクリル酸414gおよびイオン交換水706gからなるアクリル酸塩系単量体の水溶液5500g（モノマー濃度37重量％、中和率75mol％）と、トリメチロールプロパントリアクリレート3.4gとを入れ、窒素ガスを吹き込み反応系内を窒素転換した。次いで、2本のシグマ型羽根を56rpmの速度で回転させ、ジャケット内に35℃の温水を通して加熱しながら、重合開始剤



として過硫酸アンモニウム 2, 8 g および *l*-アルコールビン酸 0. 14 g を添加した。開始剤添加後、5 分で重合を開始し、20 分で反応系内の温度が 83℃ に達し、含水ゲル状物は約 5 mm の径の細粒にされ、60 分で重合を終了して含水ゲル状重合体を取り出した。

この含水ゲル状重合体を熱風乾燥機中に厚さ 50 mm に展開して、温度 150℃ の熱風で 90 分間乾燥して、含水率 10 重量% 以下の高吸水性樹脂を得た。これをハンマー型粉砕機で粉砕し、20 メッシュ金網でフルイ分けして、吸水性樹脂 (1) を得た。

得られた吸水性樹脂 (1) 100 重量部にグリセリン 0. 5 重量部、水 2 重量部およびメタノール 6 重量部よりなる液状物を混合し、加熱処理したのち、20 メッシュ金網で篩分けし、20 メッシュ通過物として、高吸水性樹脂粉末 (A-1) を得た。

得られた高吸水性樹脂粉末 (A-1) 100 重量部に、水 6 部を供給し、以下の方法で連続造粒を行なった。

すなわち、第 1 図に図示するように、下端に開口部 11 を有する円筒体 10 が垂直方向を向いて設けられ、この円筒体 10 の上部中央には下方に向かうに従って径が小さくなるテーパ部 16 a と、このテーパ部 16 a の下端部から下方に伸びるストレート部 16 b とにより形成されてなるホッパー状物である分散部材 12 が設置されてた。

前記テーパ部 16 a の上面に投入部材 13 から投入さ

れた高吸水性樹脂粉末（A-1）には、空圧配管18の先端に設けられたノズル18aよりなる気流発生手段からの圧縮空気が吹付けられ、高吸水製樹脂粉末（A-1）は自重とこの気流の作用によって円筒体10の径方向に拡散されるとともに円筒体10の下方に流下した。

前記分散部材12の中心部にはパイプ14が取付けられ、このパイプの先端には、前記分散部材12の下方に位置させてノズル15が装着された。このノズル15からは空気と水とが同時に噴出され、水は微細な液滴となって円筒体10内の下方に向けて噴霧された。噴霧された水の液滴は、円筒体10の径方向に拡散しつつ該円筒体10の下方に流下したが、ノズルの調整と高吸水性樹脂粉末の吸水とにより、該円筒体10の高さ方向のいずれの位置においても、該円筒体10の径方向への拡散は、該高吸水性樹脂粉末より大きくなることはなかった。また、該液滴は、流下中に高吸水性樹脂粉末に吸水され、円筒体10の下端においては該液滴の存在がほとんど認められなかった。このとき、高吸水性樹脂粉末（A-1）と気流との混合比は $2\text{ kg} / \text{Nm}^3$ であった。水の平均液滴径は、約 $100\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、高吸水性樹脂粉末の円筒体10内の滞留時間は10秒であった。円筒体10は外部からの加熱により内壁温度 $90^{\circ}\text{C}$ に保たれた。このようにして得られた粘結合造粒体はバケットコンベア20によって破砕機17（フラッシュミルく不二パウダル（株）製）に運ばれた。バケットコ

ンベア 20 には約 90℃の温風が吹き込まれ、約 20 分の滞留時間の間に粘結造粒体の粘着性が低減できた。破碎機 17 に投入された前記粘結体は破碎造粒され、フルイ 19 で分級されて、20 メッシュを通過する造粒物 (1) を得た。得られた造粒物について (a) 吸収倍率、(b) 加圧下吸収倍率、(c) 吸引力および (d) 粘度分布を、下記のようにして評価した。

(a) 吸収倍率

得られた高吸水性樹脂粉末 (A-1) または造粒物 (1) 0.2 g を不織布製のティーバッグ式袋 (40 mm × 150 mm) に均一に入れ、0.9% 食塩水に浸漬し、30 分後の重量を測定した。ティーバッグ式袋のみの吸液重量をブランクとして、次式に従って造粒物 (1) の吸水倍率を算出した。吸収倍率 (g/g) =  $\frac{\text{吸液後の重量 (g)} - \text{ブランク (g)}}{\text{高吸水性樹脂の重量 (g)}}$

(b) 加圧下吸収倍率

第 4 図に示す装置を用いて加圧下吸収倍率を測定する。ビューレット 21 の上口 22 に栓 23 をし、測定台 24 と空気口 25 を等高位にセットする。測定台 24 中の直径 70 mm のガラスフィルター (NO. 1) 26 上に濾紙、高吸水性樹脂粉末 (A-1) または造粒物 (1) 0.2 g および濾紙 27 を載せ、さらに 20 g/cm<sup>2</sup> のおもり 28 を載せ、その後 30 分間にわたって吸収した人尿 (組成: 尿素 1.9%、NaCl 0.8%、CaCl<sub>2</sub> 0.1% および Mg

S O<sub>4</sub> 0. 1 %) の値を (ml / g) として表わした。

(c) 吸引力

ティッシュペーパー (55 mm × 75 mm) の上に人工尿 20 ml を加えて人工尿を含んだ基材を作成し、その基材の上に、高吸水性樹脂粉末 (A-1) または造粒物 (1) の 1. 0 g を置いた。10 分後に膨潤ゲルを採取して、その重量を測定することにより、ティッシュペーパーからの液の吸引力とした。

(d) 粒度分布

網目が 20 メッシュ、50 メッシュ、100 メッシュの直径 70 mm の標準フルイおよび受け皿の分級皿を重ね、その上に高吸水性樹脂粉末 (A-1) または造粒物 (1) を 30 g 入れ、分級器で 10 分間振とうさせた後、分級物の秤量をして重量 % で表示した。

第 2 図は、水蒸気のごとき伝熱媒体を流通させるコイル 31 を埋設したグラスウール、フェノール樹脂ウール、アスベスト等の断熱材 32 よりなる温度制御手段 33 を備えている以外は第 1 図と同様の他の装置を示すものである。他の符号は第 1 図の場合と同様である。

比較例 1

実施例 1 で得られた高吸水性樹脂粉末 (A-1) 100 重量部および水 6 部を高速回転パドル型混合機のタービュライザー [ホソカワミクロン (株) 製] で混合し、得られた粘結造粒体は実施例 1 と同じ操作をして、20 メッシュ

を通過する比較造粒物（１）を得た。得られた比較造粒物（１）について実施例１と同様に評価した。

#### 実施例２～５

実施例１において筒体の内壁温度、高吸水性樹脂粉末（Ａ－１）と気流の混合比、筒体内での気流の滞留時間および水の平均液滴径の条件を第２表に示した通りとする以外は実施例１と同様の操作を繰り返して造粒物（２）～（５）を得た。それらの評価は第２表に示す通りである。

#### 実施例６

トウモロコシデンプン５０重量部、水２００重量部およびメタノール１０００重量部を攪拌棒、窒素吹き込み管および温度計を備え付けた反応器に仕込み、窒素気流下５０℃で１時間攪拌した後３０℃に冷却し、２５重量部のアクリル酸、７５重量部のアクリル酸ナトリウム、０．５重量部のメチレンビスアクリルアミド、重合触媒として０．１重量部の過硫酸アンモニウムおよび促進剤として０．１重量部の亜硫酸水素ナトリウムを添加し、６０℃で４時間反応せしめたところ、白色懸濁液が得られた。

この白色懸濁液を濾過して得られた粉末を、水－メタノール混合溶液（水対メタノールは重量比で２：１０）で洗浄し、６０℃、３時間減圧乾燥した後粉碎し、さらに２０メッシュ金網で篩分けして２０メッシュ通過物（吸水性樹脂（２））を得た。

得られた吸水性樹脂（２）１００重量部にグリセリン１

重量部およびメタノール8重量部よりなる液状物を混合し、加熱処理したのち実施例1と同様の操作をして、20メッシュ通過物として高吸水性樹脂粉末(A-2)を得た。

得られた高吸水性樹脂粉末(A-2)100重量部に水20重量部を供給すること以外は、実施例1と同様の操作を行ない、20メッシュを通過する造粒物(6)を得た。造粒物(6)は105℃で3時間静置乾燥後、評価した。

実施例7

酢酸ビニル60重量部とアクリル酸メチル40重量部からなる混合物に、開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.5重量部を加え、これを部分ケン化ポリビニルアルコール3重量部と食塩10重量部とを含む水300重量部中に分散せしめ、65℃で6時間懸濁重合せしめた後、濾過、乾燥して共重合体を得た。得られた共重合体をケン化、洗浄、乾燥したものを粉碎、分級して、20メッシュ通過物(吸水性樹脂(3))を得た。

得られた吸水性樹脂(3)を実施例6と同様に加熱処理し、高吸水性樹脂粉末(A-3)を得た。得られた高吸水性樹脂粉末(A-3)100重量部に水35重量部を供給すること以外は実施例1と同様の操作を行ない20メッシュを通過する造粒物(7)得た。造粒物(7)は105℃で3時間静置乾燥後評価した。

#### 実施例8

実施例1における水にかえて、消臭剤としての椿科植物

の葉抽出物 15% 水溶液（商品名 NI フレスカ 800 MO、白井松新薬（株）製）を同量用いる他は、実施例 1 と同様に高吸水性樹脂粉末（A-1）を造粒し、造粒物（8）を得た。

#### 実施例 9

実施例 1 で得られた高吸水性樹脂粉末（A-1）に、微粒子状シリカ（日本アエロジル（株）製「アエロジル 200」）を高吸水製樹脂粉末（A-1）100 重量部に対して微粒子状シリカ 1 部の割合で添加し、十分に混合して混合粉体 P を得た。

得られた混合粉体 P 100 重量部に対し水 10 重量部を供給する他は実施例 1 と同様にして混合粉体 P を造粒し、造粒物（9）を得た。

#### 実施例 10

実施例 1 で得られた高吸水性樹脂粉末（A-1）に、カーボンブラック（三菱化成工業（株）製「三菱カーボンブラック #600」）を高吸水性樹脂粉末（A-1）100 重量部に対してカーボンブラック 4 重量部の割合で添加し、十分に混合して混合粉体 Q を得た。

得られた混合粉体 Q 100 重量部に対し、水 10 重量部を供給する他は、実施例 1 と同様にして混合粉体 Q を造粒し、造粒物（10）を得た。

#### 比較例 2

実施例 1 で得られた高吸水性樹脂粉末（A-1）100

重量部および水 6 部を、第 3 図に示す方法で造粒した。第 3 図は、空気および水の噴出ノズル 15 を前記分散部材 12 の外側の 2 個所に斜め下方を向くように設置している以外は、第 1 図と同様の他の装置を示すものである。他の符号は、第 1 図の場合と同様である。この装置では、壁への付着物 34 が多量に生じ連続造粒が達成できなかった。得られた粘結造粒体は、実施例 1 と同じ操作をして 20 メッシュを通過する比較造粒物 (2) を得た。得られた比較造粒物 (2) の評価は第 3 表に示すとおりである。



第 1 表

	高吸水性樹脂粉末 (A-1)	实 施 例 1 造 粒 物 (1)	比 較 例 1 比 較 造 粒 物 (1)
吸收倍率 (g / g)	4 2	4 0	4 0
加压吸收倍率 (ml / g)	2 5	2 4	2 0
吸 引 力 (g / g)	1 6. 3	1 6. 3	1 5. 4
粒 度 分 布 (%)			
20 mesh on	0	0	0
20 ~ 50 mesh	5 3	6 2	6 0
50 ~ 100 mesh	2 8	2 9	3 0
100 mesh thru	1 9	9	1 0

第2表

	実施例2 造粒物 (2)	実施例3 造粒物 (3)	実施例4 造粒物 (4)	実施例5 造粒物 (5)
内壁温度 (°C)	90	22	90	90
混合比 (kg/Nm <sup>3</sup> )	3	1	8	1
滞留時間 (sec)	20	10	10	10
平均液滴径 (μ)	200	100	100	1000~2000
吸収倍率 (g/g)	40	40	40	40
加圧下吸収倍率 (ml/g)	24	23	23	23
吸引力 (g/g)	16.0	15.9	16.0	15.8
粒度分布 (%)				
20 mesh on	0	0	0	0
20~50 mesh	63	61	54	55
50~100 mesh	27	28	32	32
100 mesh thru	10	11	14	13
造粒の様子	良 好	内壁に付着物がみられた。 付着物はかたく物性悪い。	造粒の不揃いがみられた。	造粒の不揃いがみられた。

第3表

	実施例6		実施例7		実施例8	実施例9	実施例10	比較例2 比較造粒物 (2)
	高粘性粉末 (A-2)	造粒物 (6)	高粘性粉末 (A-3)	造粒物 (7)	造粒物 (8)	造粒物 (9)	造粒物 (10)	
吸収倍率 (g/g)	38	36	36	34	40	42	38	38
加圧下吸収倍率 (ml/g)	18	17	20	19	24	23	22	20
吸引力 (g/g)	15.6	15.3	15.8	15.8	16.2	15.3	15.9	15.0
粒度分布 (%)								
20 mesh on	0	0	0	0	0	0	0	0
20~50 mesh	11	25	31	48	62	63	62	53
50~100 mesh	54	68	41	47	28	28	28	34~28
100 mesh thru	35	7	28	5	10	9	10	13~19
造粒の様子	良 好		良 好		良 好	良 好	良 好	内壁に多量の 付着物が生成 し、連続運転 が困難。付着 物は固く、物 性が悪い。造 粒の不均一が みられる。

## 産業上の利用可能性

本発明によれば、垂直状態となった筒体内に上部から気流によって分散された高吸水性樹脂粉末と水性液の液滴とを下方に向けて流下し、筒体の下部に向かって前記樹脂粉末と前記液滴とを並流状態で接触させることにより、前記樹脂粉末同志の衝突を回避させると共に機械的せん断力を用いずに、前記液滴により複数の前記樹脂粉末を粘結造粒させるようにしたので、粘結造粒体を形成させる過程で前記樹脂粉末が微細化したり、或いは樹脂粉末の表面が破壊することがなくなり、得られる高吸水性樹脂粉末中には、微粉末が含まれることなく、しかも品質良好なものとなった。更に、筒体内を連続的に流下させるだけで、粘結造粒体が得られ、乾燥工程を経ることなく、そのまま破碎造粒を行なうとができるので、高い生産性をもって高吸水性樹脂粉末を連続的に造粒することができるようになった。

そして、本発明方法によれば、高吸水性樹脂粉末の中には微粉末が含まれなくなることから、樹脂粉末の使用に際して粉塵の発生や作業環境の悪化等がなくなる。特に、樹脂粉末の品質改良のために樹脂粉末粒子の表面に架橋処理を施した場合にあっては、筒体内での粘結造粒時には、樹脂粉末が粒子相互衝突や機械的せん断力による粒子破損を受けなくなることから、架橋処理層が破壊されず、高品質の高吸水性樹脂粉末を造粒することができる。

このようにして得られる高吸水性樹脂粉末の粘結造粒物

は、生理綿、紙おむつ等の衛生用品や、農業用の保水剤或いは乾燥剤等の広い分野で利用することができる。

## 請求の範囲

1. 下端が開口された筒体の上部に設置した分散部材から気流によって高吸水性樹脂粉末を筒体に投入すると共に、該分散部材の内側に設置したノズルから下部に向けて水性液の微細な液滴を噴霧して、該筒体の下部に向かって流下する前記気流によって分散された前記高吸水性樹脂粉末と該筒体の下部に向かって径方向に拡散しつつ流下する前記液滴とを相互に並流状態で接触させ、前記液滴を介して複数の前記高吸水性樹脂粉末が粘結された状態の粘結造粒体を該筒体の下部から取出すことを特徴とする高吸水性樹脂粉末の連続造粒方法。

2. 前記筒体の下部から取出した前記粘結造粒体を破碎造粒する請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 前記筒体に設けられた温度制御手段により前記筒体の内壁温度を50～200℃に保つようにしてなる請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

4. 前記筒体を円筒形状に形成してなる請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の方法。

5. 前記液滴を噴霧するノズルを前記分散部材のほぼ中央に設置してなる請求の範囲第1項から第4項のいずれかに記載の方法。

6. 前記高吸水性樹脂粉末と前記気流との混合比が0.1～5 kg/Nm<sup>3</sup>である請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載の方法。

7. 前記筒体内での前記気流の滞留時間が0.1～30秒である請求の範囲第6項に記載の方法。

8. 前記水性液の液滴の平均径が300 $\mu$ m以下である請求の範囲第1項から第7項のいずれかに記載の方法。

9. 前記高吸水性樹脂粉末100重量部に対して、前記水性液を1～50重量部の比率とした請求の範囲第1項から第8項のいずれかに記載の方法。

10. 高吸水性樹脂粉末をこの中に含まれる100メッシュの標準フルイを通過する微粉末が50重量%以下とした請求の範囲第1項から第9項のいずれかに記載の方法。

11. 前記水性液中に消臭剤を溶解してなる請求の範囲第1項から第10項のいずれかに記載の方法。

12. 前記水性液中に植物育成助剤を溶解してなる請求の範囲第1項から第11項のいずれかに記載の方法。

13. 粒子状シリカを含む前記高吸水性樹脂粉末の合計量100重量部に対して、水性液を1～50重量部の比率とした前記請求の範囲第1項から第12項のいずれかに記載の方法。

14. カーボンブラックおよび活性炭よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものを含む高吸水性樹脂粉末の合計量100重量部に対して、水性液を1～50重量部の比率とした請求の範囲第1項から第13項のいずれかに記載の方法。

15. 温度制御手段が設けられてなりかつ下端が開口さ

れた筒体と、

該筒体上部に設けられかつ気流発生手段を備えたホッパー状物である高吸水性樹脂粉末分散手段と、

該高吸水性樹脂粉末分散手段の内側位置に設けられた水性液の微細液滴を該樹脂粉末の落下方法と並流に噴霧する手段と、

該筒体の下部開口部付近に設けられてなる該液滴を介して複数の前記高吸水性樹脂粉末が粘結された粘結造粒体の取出手段と

よりなる高吸水性樹脂粉末の連続造粒装置。

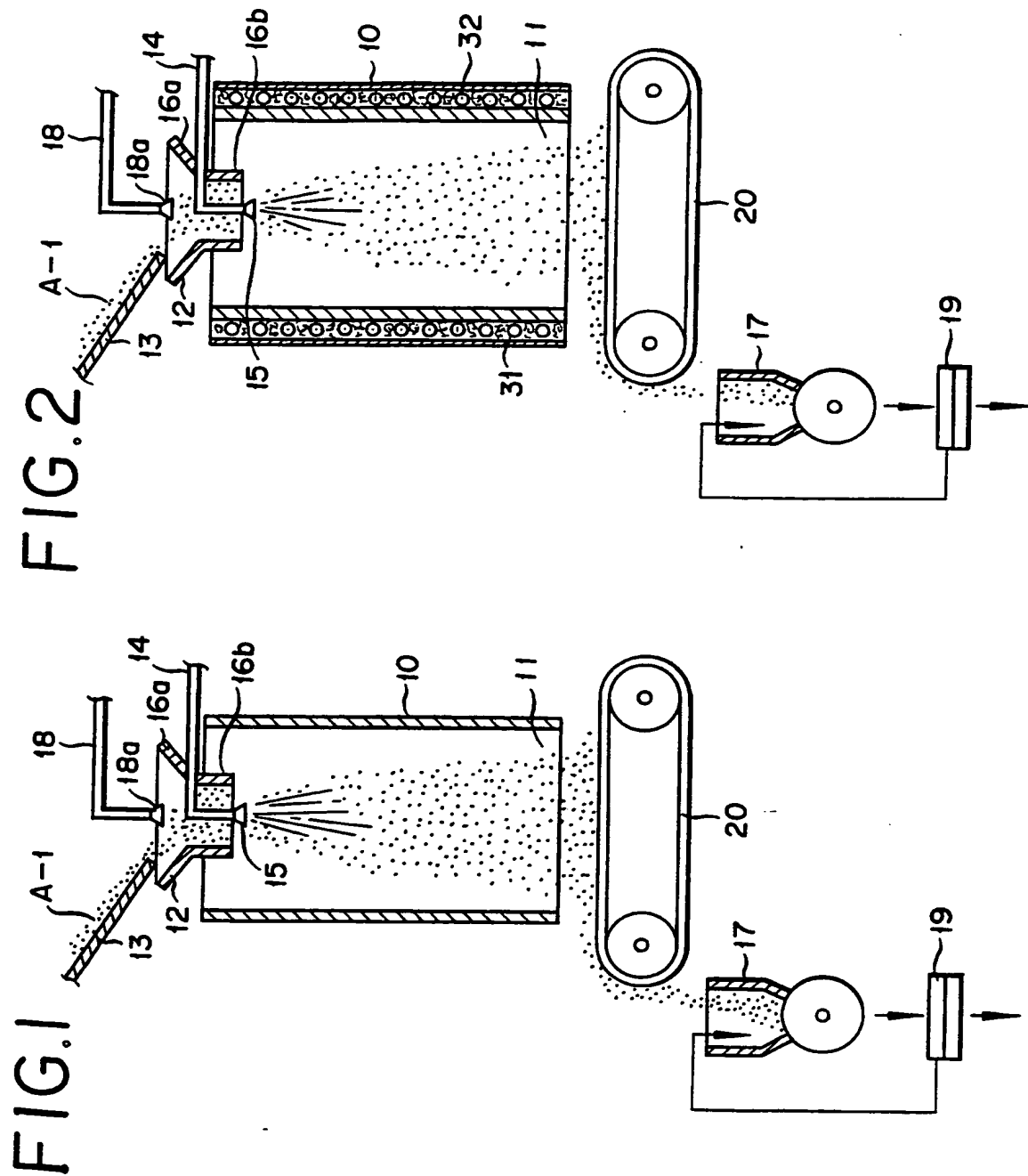
16. 粘結造粒体取出手段の下方位置にさらに該造粒体の破碎造粒手段が設けられてなる請求の範囲第15項に記載の装置。

17. 液滴噴霧手段を前記高吸水性樹脂粉末分散手段のほぼ中央に設置してなる請求の範囲第15項または第16項に記載の装置。

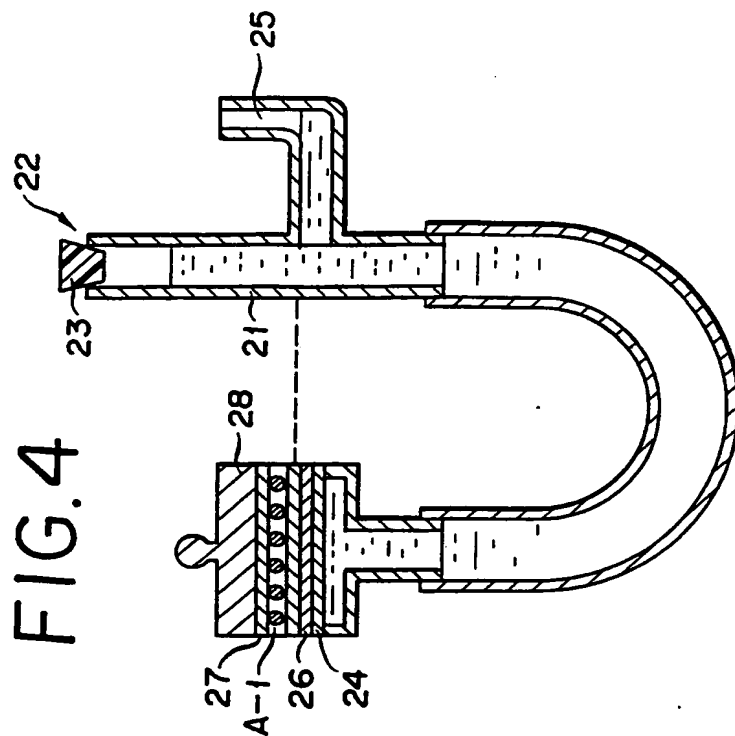
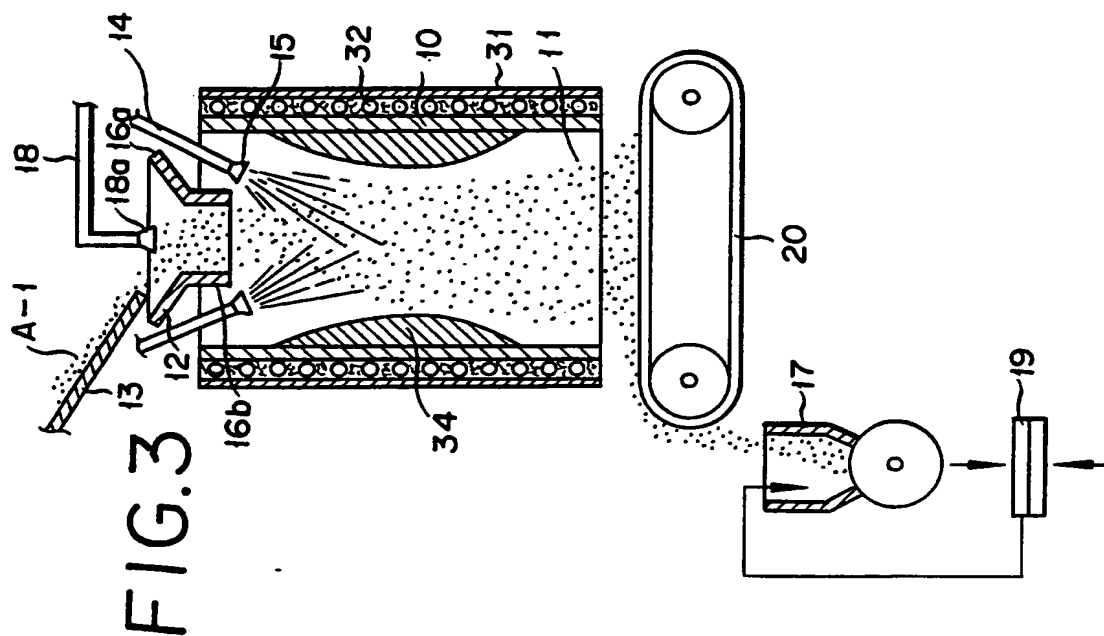
18. 液滴噴霧手段が前記ホッパー状物出口付近に設けられてなる請求の範囲第17項に記載の装置。



1/2



2/2




# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00560

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl <sup>5</sup>	C08J3/12	
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08J3/12	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *		
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1990	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1990	
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> *		
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
Y	JP, A, 1-178524 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 14 July 1989 (14. 07. 89), (Family: none)	1 - 18
Y	JP, B2, 53-37105 (Matsushita Electric Works, Ltd.), 6 October 1978 (06. 10. 78), (Family: none)	1 - 18
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
July 2 1990 (02. 07. 90)	July 16 1990 (16. 07. 90)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Japanese Patent Office		

# 国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP90/00560

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) <b>Int. Cl.<sup>8</sup></b> <b>008J3/12</b>		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
<b>I P C</b>	<b>008J3/12</b>	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
<b>日本国実用新案公報                      1926-1990年</b> <b>日本国公開実用新案公報              1971-1990年</b>		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
<b>Y</b>	<b>JP, A, 1-178524 (三菱重工業株式会社), 14. 7月. 1989 (14. 07. 89) (ファミリーなし)</b>	<b>1-18</b>
<b>Y</b>	<b>JP, B2, 53-37105 (松下電工株式会社), 6. 10月. 1978 (06. 10. 78) (ファミリーなし)</b>	<b>1-18</b>
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 <b>02. 07. 90</b>	国際調査報告の発送日 <b>1 6.07. 90</b>	
国際調査機関 <b>日本国特許庁 (ISA/JP)</b>	権限のある職員 特許庁審査官 <b>赤 坂 信 一</b>	<b>4 F 6 7 0 1</b> 

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**